

Umkehrung der Diastereoselektivität bei der Hydridreduktion acyclischer Diketone

Günther Maier *, Reinhart K. Schmitt und Ulrich Seipp

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 6. Februar 1984

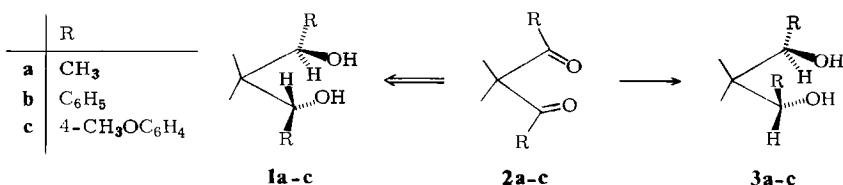
3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (**2a**) wird durch eine Reihe von Hydridreagencien in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu Gemischen der Diole **1a** und **3a** reduziert, wobei in den meisten Fällen das *d,l*-Isomere **1a** überwiegt. Zugabe von Titanpentachlorid kehrt die Diastereoselektivität um und begünstigt die Entstehung des *meso*-Diols **3a**. Alle Induktionsphänomene sind durch ein cyclisches Modell erklärbar.

Reversal of the Diastereoselectivity in the Hydride Reduction of Acyclic Diketones

3,3-Dimethyl-2,4-pentandione (**2a**) is reduced to mixtures of diols **1a** and **3a** by a variety of hydride reagents in different solvents, the *d,l*-isomer **1a** predominating in most cases. Addition of titanium pentachloride reverses the diastereoselectivity favouring the formation of *meso*-diol **3a**. All induction phenomena can be explained by a cyclic model.

A. 1,3-Induktion in Abwesenheit von Titanpentachlorid

Die für das gemeinhin als „unselektiv“ eingestufte Lithiumaluminiumhydrid überraschend hohe Diastereoselektion bei der Reduktion von offenkettigen Diketonen¹⁾ lässt bei der Verwendung milderer Reagenzien noch bessere Induktionen erwarten. Wir reduzierten deshalb das leicht zugängliche²⁾ 3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (**2a**) mit einer Reihe zusätzlicher Hydridreagencien.



In der Tat wirken komplexe Borhydride stärker diastereoselektiv als Hydride mit Aluminium als Zentralatomb (Tab. 1).

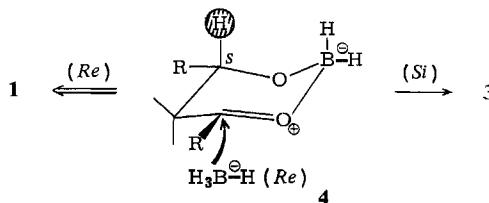
Der Vergleich der Versuche 1 – 3 sowie 5 – 7 lehrt, daß Lösungsmittelvariationen die Diastereomerenverteilung kaum beeinflussen. Immerhin liefert aber die Reaktion mit Lithiumborhydrid im unpolaren Ether/Pentan-Gemisch (Vers. 7) den höchsten Diastereomerenüberschuß (82%) an **1a** der ganzen Reihe. Lediglich beim Natriumborhydrid, mit welchem eine Umsetzung in wässrigem Medium möglich ist, ist ein drastischer

Lösungsmittel-Effekt zu verzeichnen: Hier geht beim Übergang von Tetrahydrofuran zum extrem polaren Ethanol/Wasser-System die Selektivität weitgehend verloren (Vers. 8 und 9)^{2b}.

Tab. 1. Hydridreaktion von **2a** mit unterschiedlichen Reagenzien (DIBAH = Diisobutylaluminumhydrid)

Nr.	Reagenz	Lösungsmittel	Chem. Ausb. (%)	<i>meso/d,l</i>	Haupt- produkt
1	LiAlH ₄	Ether	92	26:74	1a
2	LiAlH ₄	THF	100	26:74	1a
3	LiAlH ₄	Ether/Pentan	100	24:76	1a
4	LiAl(OCH ₃) ₃ H	THF	94	36:64	1a
5	LiBH ₄	Ether	99	13:87	1a
6	LiBH ₄	THF	100	10:90	1a
7	LiBH ₄	Ether/Pentan	100	9:91	1a
8	NaBH ₄	THF	79	15:85	1a
9	NaBH ₄	Ethanol/H ₂ O	76	44:56	1a
10	Zn(BH ₄) ₂	Ether	98	16:84	1a
11	KB[OCH(CH ₃) ₂] ₃ H	THF	100	≈ 10:90	1a
12	DIBAH	Ether/Toluol	100	70:30	3a

Mit Ausnahme der Reduktion mit Diisobutylaluminumhydrid (Vers. 12) verlaufen alle in Tab. 1 aufgeführten Reaktionen unter bevorzugter Bildung des racemischen Isomeren **1a**, ein Befund, der es nahelegt, das cyclische Modell der 1,3-Induktion¹⁾ auch auf Borhydride zu übertragen. [Für den Primärreduktions-Komplex **4** ist nur ein Enantiomers (*S*) abgebildet. Analog-betrachtungen am *R*-Isomeren führen zum gleichen Ergebnis.]



Die verbesserte Induktion der BH₄⁻-Reagenzien gegenüber Alanaten ist unter dieser Voraussetzung leicht zu verstehen: Der im Vergleich zur Al-O-Bindung verkürzte B-O-Abstand³⁾ beeinflußt zum einen die Stabilität des cyclischen Primärreduktions-Komplexes, zum anderen ist in **4** das abschirmende Wasserstoffatom am Bor auch näher am Carbonylzentrums als im vergleichbaren¹⁾ Aluminium-Heterocyclus. Zudem liegt Lithiumaluminumhydrid in Ether vorzugsweise als Kontaktionenpaar vor, während das in dieser Reihe selektivste Hydrid, nämlich Lithiumborhydrid, zur Aggregatbildung neigt⁴⁾. Letzteres ist somit „größer“ und kann daher selektiver auf sterische Effekte ansprechen.

Selbst solche komplexen Hydride, die nur ein Hydrid-Ion abgeben können (Vers. 4 und 11) ordnen sich in das allgemeine Schema ein. Da bei diesen Reagenzien eine *intramolekulare* Hydridübertragung nicht möglich ist, spricht dieser Befund dafür, daß auch die anderen Reduktionen intermolekular ablaufen.

Die Ergebnisse der Reduktion mit Diisobutylaluminumhydrid (Vers. 12), bei dem in Gegensatz zu allen anderen Versuchen das *meso*-Isomere bevorzugt gebildet wird, lassen sich mit obigem Modell nur schwer erklären. Will man am cyclischen Modell festhalten, bleibt als Argument, daß die sperrigen Liganden vielleicht – analog zum System **6/7** (siehe unten) – die Wannen- gegenüber der Sesselform begünstigen⁵⁾.

B. Umkehrung der Stereoselektivität durch Titan-tetrachlorid

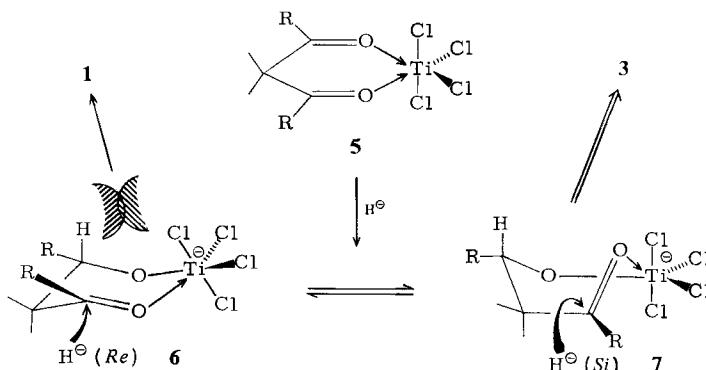
Wenn die Vorstellung, daß die Reaktionen über einen Cyclus vom Typ **4** ablaufen, richtig ist, sollte bei der Reduktion eines möglichst starr fixierten cyclischen Komplexes die Stereoselektivität noch weiter gesteigert werden. Ein Zentralatombereich, welches sich hierfür anbietet, ist Titan⁶⁾. Setzt man **2a** zunächst mit einer äquimolaren Menge Titan-tetrachlorid, dann mit Lithiumborhydrid um, so widerspricht das Ergebnis jedoch der Erwartung: Die Induktion verläuft nicht verstärkt in Richtung des *d,l*-Produktes **1a**, sie kehrt sich stattdessen vollkommen um. Jetzt ist das *meso*-Diol **3a** das Hauptprodukt (Tab. 2). Der „Rekordwert“ für die Umkehrung der Induktion findet sich beim 1,3-Diketon **2a**: Mit Lithiumborhydrid alleine (in Ether/Pentan) entsteht zu 91% **1a**, in Gegenwart von Titan-tetrachlorid zu 88% **3a**. Dieser Titan-Effekt läßt sich auch bei den arylierten 1,3-Diketonen **2b** und **c** demonstrieren. Während mit Lithiumborhydrid ohne Zusatz von Titan-tetrachlorid praktisch kaum eine Induktion festgestellt werden kann, bringt dessen Anwesenheit einen hohen Anteil des *meso*-Isomeren (92% **3b** bzw. 85% **3c**).

Tab. 2. Hydridreaktion von 1,3-Diketonen **2** in Gegenwart von Titan-tetrachlorid

Diketon	Reagenz	Chem. Ausb. (%)	<i>meso/d,l</i>	Haupt- produkt
2a	LiBH_4	99	13: 87 ^{a)}	1a
2a	$\text{TiCl}_4 + \text{LiBH}_4$	100	88: 12	3a
2b	LiBH_4	89	55: 45 ^{a)}	3b
2b	$\text{TiCl}_4 + \text{LiBH}_4$	100	92: 8	3b
2c	LiBH_4	88	60: 40 ^{a)}	3c
2c	$\text{TiCl}_4 + \text{LiBH}_4$	100	85: 15	3c

^{a)} LiAlH_4 ¹⁾: Bei **2a** 26: 74; bei **2b** 21: 79; bei **2c** 15: 85.

Widerspricht der umgekehrte Induktionsverlauf dem cyclischen Modell? Eine Antwort ist schwer. Sie ist nur möglich unter der idealisierenden Annahme, daß wirklich ein definiertes Addukt **5** gebildet wird und davon die Reduktion ausgeht, wobei nicht direkt nachweisbare, aus Lithiumboranat und Titan-tetrachlorid entstehende Hydride keine Rolle spielen sollen. Geht man trotzdem von der Richtigkeit des Modells aus und sucht nach günstigen Konformationen für die



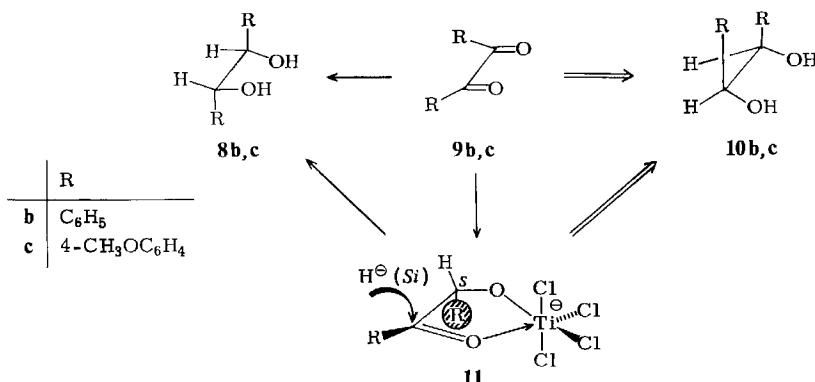
Primärreduktions-Komplexe, die durch Reduktion der Diketon-Titantetrachlorid-Addukte **5** entstehen dürften, so fällt auf, daß in der Sesselform **6** durch die vermutlich oktaedrische⁷⁾ Anordnung der voluminösen Halogenidliganden eine ungünstige Wechselwirkung zwischen einem Chlorid-Ion und dem axialen H-Atom am bereits reduzierten Zentrum besteht. Diese wird in der weniger torsionsgespannten Wanne **7** umgangen: Die *Re*-Seite der verbliebenen Carbonylfunktion ist nun durch Liganden am Titan blockiert, was die bevorzugte Bildung des *meso*-Diols über einen intermolekularen *Si*-Angriff eines Hydrid-Ions erklärt.

Bei der Reduktion von 1,2-Diketonen in Gegenwart von Titan-tetrachlorid wird keine „Umkehrung“ der Selektion beobachtet. Richtung der „normalen“ Induktion – bevorzugt *meso*-Diol¹⁾ – und ihre Größe werden praktisch nur unwesentlich beeinflußt (Tab. 3). Dies ist verständlich:

Tab. 3. Hydridreduktion von 1,2-Diketonen **9** in Gegenwart von Titan-tetrachlorid

Diketon	Reagenz	Chem. Ausb. (%)	<i>meso/d,l</i>	Haupt- produkt
9 b	LiBH_4	89	88:12	10 b
9 b	$\text{TiCl}_4 + \text{LiBH}_4$	88	80:20	10 b
9 c	LiBH_4	70	78:22	10 c
9 c	$\text{TiCl}_4 + \text{LiBH}_4$	64	76:24	10 c

In einem fast planaren fünfgliedrigen Chelatkomplex **11** werden durch die Liganden am Titan beide Seiten gleich stark abgeschirmt. Die Richtung des Zweitangriffs wird also – wie im analog zu formulierenden Boranat – und in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Alanat-Komplex¹⁾ – direkt durch die Raumerfüllung der α -Substituenten dirigiert.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

A. 1,3-Induktion in Abwesenheit von Titan-tetrachlorid

Methodisches: Das Verhältnis der diastereomeren Diole **1a** und **3a** ließ sich – nach Hydrolyse durch Zugabe von 20 ml 50proz. Kalilauge unter Eiskühlung – direkt aus dem Rohproduktgemisch durch einfache Integration (10 Kurven) der ¹H-NMR-Spektren erhalten. Als Sonden dienten

ten die geminalen Methylgruppen. Im *meso*-Diol **3a** sind sie diastereotop und ergeben im ¹H-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 0.70$ und 0.88 . Die Methylgruppen im *d,l*-Diol **1a** sind homotop und zeigen im Spektrum ein Singulett bei $\delta = 0.88$ ¹⁾.

Reduktion von 3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (2a) mit LiAlH₄ in THF: Zu 450 mg (12 mmol) LiAlH₄ in 50 ml THF wurde innerhalb 30 min bei Eiskühlung unter Rühren die Lösung von **2a** (383 mg, 3.0 mmol) in THF getropft, dann rührte man 4 h bei Raumtemperatur. Das Diolgemisch **1a/3a** (399 mg, 100%) fiel als farbloses Öl an.

Reduktion von 2a mit LiAlH₄ in Ether/Pentan: Zu einer Suspension von 480 mg (12.7 mmol) LiAlH₄ in 50 ml Ether und 30 ml Pentan wurde bei Eiskühlung die Lösung von 400 mg **2a** in 20 ml Ether/Pentan (5:3) getropft. Nach 4 h Röhren bei Raumtemp. und üblicher Aufarbeitung erhielt man das Diolgemisch in quantitat. Ausb. (413 mg).

Reduktion von 2a mit Lithium-hydridotrimethoxyaluminat in THF: Zunächst wurde eine gesättigte (3 M) Lösung von LiAlH₄ in THF hergestellt. 1.8 ml dieser Stammlösung (5.4 mmol LAH) wurden in einer ausgeheizten Apparatur unter Schutzgas mit weiterem THF auf 5 ml verdünnt. Zusatz von 0.48 g (15 mmol) absol. Methanol (in 10 ml THF) bei 0°C führte unter Wasserstoffentwicklung zur Ausfällung eines farblosen Feststoffs, der sich nach 15 min Röhren löste. Zu dieser klaren Lösung wurde bei 0°C innerhalb 30 min die Lösung von 200 mg (1.56 mmol) **2a** in 10 ml THF getropft. Es wurde 6 h bei derselben Temp. gerührt, anschließend die Temp. 30 min auf 50°C erhöht. Nach Aufarbeitung wie üblich: 194 mg (94%) eines Gemisches der Diole **1a** und **3a**.

Reduktion von 2a mit LiBH₄ in Ether: Zu einer Lösung von 262 mg (2.05 mmol) **2a** in 20 ml Ether wurden unter Schutzgas, Eiskühlung und Röhren 20 ml einer 0.5 M Lösung von LiBH₄ (EGA-Chemie) in Ether getropft. Danach wurde 30 min bei 0°C gerührt. Die Hydrolyse erfolgte wie angegeben. Standardaufarbeitung ergab 269 mg Diolgemisch (99%) **1a/3a**.

Reduktion von 2a mit LiBH₄ in THF: Nach obiger Vorschrift gaben 300 mg (2.34 mmol) **2a** mit 20 ml einer 0.5 M Lösung von LiBH₄ (Ether/THF 1:1) 100% Diolgemisch **1a/3a**.

Reduktion von 2a mit LiBH₄ in Ether/Pentan: Zu einer Lösung von 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 30 ml Pentan und 10 ml Ether wurden bei 0°C 20 ml einer 0.5 M Lösung von LiBH₄ [Ether/Pentan (1:1)] getropft. Nach 30 min bei 0°C und üblicher Aufarbeitung erhielt man 320 mg (100%) Diolgemisch **1a/3a**.

Reduktion von 2a mit NaBH₄ in THF: Zu einer Suspension von 570 mg (15 mmol) NaBH₄ in 20 ml THF wurde unter Eiskühlung und Röhren während 30 min eine Lösung von 480 mg (3.75 mmol) **2a** in 20 ml THF getropft. Anschließend wurde noch 12 h bei Raumtemp. gerührt und wie oben aufgearbeitet.

Reduktion von 2a mit NaBH₄ in Ethanol/H₂O: Zu einer Lösung von 393 mg (3.07 mmol) **2a** in 20 ml Ethanol wurde langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 400 mg (12.5 mmol) NaBH₄ in 20 ml Wasser mit 0.1 g NaOH getropft. Anschließend wurde noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Als Produkt erhielt man 300 mg (76%) Diolgemisch **1a/3a** (analog zu Lit.^{2b}).

Reduktion von 2a mit Zn(BH₄)₂ in Ether: Zunächst wurde – wie beschrieben⁸⁾ – aus 4.0 g (29 mmol) ZnCl₂ und 2.7 g (71 mmol) NaBH₄ eine Lösung von Zn(BH₄)₂⁹⁾ in Ether (200 ml) hergestellt. Zu 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 20 ml Ether wurden dann 20 ml der Zn(BH₄)₂-Lösung unter Eiskühlung getropft. Danach wurde noch 30 min bei 0°C gerührt. Nach der alkalischen Aufarbeitung erhielt man 303 mg (98%) Diolgemisch **1a/3a**.

Reduktion von 2a mit KB(OCH(CH₃)₂)₂J₃H in THF: Zu einer Lösung von 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 20 ml absol. THF wurden unter Eiskühlung und Schutzgas 12 ml einer 1 M Lösung von

$\text{KB}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}^{10a}$ in THF (Aldrich) getropft. Es wurde zunächst 1 h bei 0°C und dann 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Hydrolyse erfolgte wie üblich. 320 mg (100%) Diolgemisch. Das Rohprodukt enthielt neben **1a** und **3a** noch Nebenprodukte, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu Banden im Bereich von $\delta = 0.7 - 1.0$ Anlaß gaben, was eine genaue Bestimmung des Diastereomeren-Verhältnisses nicht zuließ.

Reduktionen von **2a mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Ether/Toluol:** 3.7 ml einer 1.28 M Lösung von DIBAH in Toluol (Schering) in 20 ml Ether wurden unter Schutzgas innerhalb 30 min bei 0°C mit 250 mg (1.89 mmol) Diketon **2a** (in 15 ml etherischer Lösung) versetzt. Es wurde weiter 6 h bei 0°C , dann 30 min bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie gewohnt gab 285 mg (100%) Diolgemisch **1a/3a**. Zusatz von LiBr reduzierte die Induktion auf 61% **3a**/39% **1a**. Das „superselektive“^{10a} Lithiumtrismaylboranat, hergestellt aus Trismaylboran und *tert*-Butyllithium^{10b}), wurde ebenfalls eingesetzt, gab aber keine definierten Produkte.

B. Umkehrung der Stereoselektivität durch Titanetetrachlorid

Reduktion von **2a mit LiBH_4 in Gegenwart von Titanetetrachlorid:** Zu einer Lösung von 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 20 ml absol. Ether wurde unter Eiskühlung und heftigem Rühren (Schutzgas) eine Lösung von 0.30 ml (2.7 mmol) TiCl_4 in 30 ml Ether getropft. Dabei fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus. Anschließend wurden bei 0°C 20 ml einer etwa 0.5 M Lösung von LiBH_4 in Ether zugetropft, wobei sich die zitronengelbe Reaktionsmischung dunkel färbte. Nach 1 h bei 0°C hydrolysierte man durch Zutropfen von 20 ml 50proz. Kalilauge und erhielt nach Aufarbeiten 310 mg (100%) **1a/3a** in Form farbloser Kristalle (Schmp. 60 – 70 °C).

Verwendete man anstatt TiCl_4 andere Lewis-Säuren wie AlCl_3 oder ZrCl_4 , so ging die Stereoselektivität praktisch völlig verloren.

Die Reduktionen (ohne oder mit TiCl_4) der arylierten 1,3-Diketone **2b** und **c** erfolgten analog zu den für **2a** bzw. **9b** und **c** angegebenen Vorschriften.

Reduktion von Benzil (9b**) mit LiBH_4 :** Da die chemische Ausbeute bei der Reduktion von **9a** geringer ist als bei **9b** und **c**¹), wurden zunächst nur letztere untersucht. Nach der Standardvorschrift (s.o.) lieferten 500 mg (2.4 mmol) Benzil in 20 ml Ether mit 20 ml 0.5 M LiBH_4 -Lösung 454 mg (89%) Diolgemisch **8b/10b**. Farblose Kristalle, Schmp. 126 – 133 °C.

Reduktion von **9b mit LiBH_4 in Gegenwart von TiCl_4 :** Zu einer Lösung von 500 mg Benzil in 20 ml Ether wurden bei 0°C unter Schutzgas und Röhren 0.32 ml (2.9 mmol) TiCl_4 gegeben. Während der Zugabe fiel ein zitronengelber feinkristalliner Niederschlag aus. Beim anschließenden Zutropfen von 20 ml 0.5 M LiBH_4 -Lösung färbte sich das Reaktionsgemisch, wie stets, unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags tiefblau bis schwarz. Es wurde noch 1 h bei 0°C gerührt. Die anschließende alkalische Aufarbeitung ergab 448 mg (88%) Diolgemisch **8b/10b**.

Reduktion von Anisol (9c**) mit LiBH_4 :** Unter denselben Reaktionsbedingungen wie oben wurden aus 500 mg (1.85 mmol) Anisol mit 20 ml 0.5 M LiBH_4 -Lösung 355 mg (70%) des Diolgemisches **8c/10c** als farbloser kristalliner Feststoff (Schmp. 150 – 160 °C) erhalten.

Reduktion von **9c mit LiBH_4 in Gegenwart von TiCl_4 :** Zu der Lösung von 500 mg (1.85 mmol) Anisol in Ether wurden 0.27 ml (2.5 mmol) TiCl_4 gegeben. Beim Zutropfen erhielt man hier einen roten Niederschlag. Anschließend wurde mit 20 ml 1.0 M LiBH_4 -Lösung reduziert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 325 mg (64%) des Diolgemisches **8c/10c**.

- 1) G. Maier, C. Roth und R. K. Schmitt, *Chem. Ber.* **118**, 704 (1985), vorstehend.
- 2) 2a) Lit.¹⁾. – 2b) O. Itoh, N. Iwakoshi, T. Saitoh, H. Katano, Y. Fujisawa, Y. Hasegawa, T. Sugita und K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 177 (1982).
- 3) 3a) D. A. Evans, J. V. Nelson und T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **13**, 1 (1982). – 3b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 569 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 555 (1982).
- 4) J. R. Boone und E. C. Ashby, *Top. Stereochem.* **11**, 53 (1979).
- 5) K. Narasaka und H. C. Pai, *Chem. Lett.* **1980**, 1415.
- 6) Ti-Reagenzien sind mit Erfolg für diastereoselektive C–C-Verknüpfungen bei Alkoxy-carbonyl-Verbindungen eingesetzt worden: 6a) M. T. Reetz und A. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4833 (1983). – 6b) M. T. Reetz, K. Kefeler, S. Schmidtberger, B. Wenderoth und R. Steinbach, *Angew. Chem.* **95**, 1007 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 989 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1511. – Bezuglich der Verwendung von SnCl₄ für analoge diastereoselektive C–C-Verknüpfungen vgl. 6c) S. Kiyooka und C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 4765. – Zusammenfassungen über Ti-Verbindungen: 6d) M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **106**, 1 (1982). – 6e) B. Weidmann und D. Seebach, *Angew. Chem.* **95**, 12 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 31 (1983). – Siehe auch: 6f) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 569 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 555 (1982). – 6g) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **96**, 542 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 556 (1984).
- 7) 7a) M. T. Reetz und J. Westermann, *Synth. Commun.* **1981**, 647. – 7b) A. Segnitz in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 13/7, S. 283–285, Thieme, Stuttgart 1975. – 7c) C. I. Bränden, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1806 (1962).
- 8) W. J. Gensler, F. Johnson und A. D. B. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6074 (1960).
- 9) Zinkborhydrid hat sich bei der diastereoselektiven Reduktion von α-Hydroxyketonen^{9a)} und 3-Oxoamiden^{9b)} bewährt: 9a) T. Nakata, T. Tanaka und T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2653 (1983). – 9b) Y. Ito und M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5385 (1983).
- 10) 10a) H. C. Brown und S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* **35**, 567 (1979). – 10b) H. C. Brown und S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3383 (1976).

[45/84]